

明 細 書

粉末冶金用混合粉体

技術分野

本発明は、合金鋼粉を主体とする粉末冶金用混合粉体に関するものである。本発明は特に、優れた強度を要する各種焼結金属部品を製造するために好適な粉末冶金用混合粉体に関するものである。

背景技術

粉末冶金技術は、高い寸法精度や複雑な形状が求められる部品を、製品形状に極めて近い形状（near net：ニアネット形状）に生産することを可能とし、大幅に切削コストを低減することを可能とする。このため、粉末冶金製品が各種の機械や装置の部品として、多方面に利用されている。

粉末冶金用鉄基粉末成形体（圧粉体）は、一般に、鉄基粉末に、黒鉛粉などの合金用粉末と、さらにステアリン酸、ステアリン酸リチウム等の潤滑剤粉末を混合して鉄基粉末混合粉体とした後、これを金型に充填し、加圧成形して製造される。

ここで、鉄基粉末は成分により、鉄粉（純鉄粉など）、合金鋼粉などに分類される。また、鉄基粉末は製法によりアトマイズ鉄粉、還元鉄粉などにも分類される。

鉄基粉末成形体の密度としては、 $6.6 \sim 7.1 \text{ Mg/m}^3$ が一般的である。これら鉄基粉末成形体は、さらに焼結処理を施され焼結体とされ、さらに必要に応じてサイジングや切削加工が施され、粉末冶金製品とされる。また、引張強度や疲労強度を高める必要がある場合は焼結後に浸炭熱処理や光輝熱処理を施されることもある。

最近、部品の小型化や軽量化のため、鉄系の粉末冶金製品の特性として高強度や、高い疲労強度が強く要求されている。

粉末冶金製品の強度を向上させるために、合金元素（Ni、Cu、Mo、W、

V、Co、Nb、Ti等)を鉄基粉末に添加することが一般的に行われている。

なお、合金元素を添加する方式としては、鉄基粉末を合金化する方式(予合金)、合金用粉末(所望の合金元素を含有する粉末)を結合剤と共に鉄基粉末と混合する方式、結合剤を用いずに混合する方式、および合金元素を含有する粉末を鉄基粉末と混合した後高温に保持して冶金的に結合させる方式(拡散付着)がある。各方式でそれぞれ合金鋼粉(あるいは混合粉体)の特性や、焼結に際しての合金元素の均一度、拡散状態などが相違する。このため、合金元素の選択および添加方式の選択は、目的とする合金鋼粉(あるいは混合粉体)や焼結体の品質を達成するために重要な因子となる。

例えば特公平6-89365号公報では、フェライト安定化元素であるMoを1.5~20質量%の範囲で予合金として含む合金鋼粉が提案されている。そして、当該合金鋼粉を用いると、焼結工程においてFeの自己拡散速度が速い α 単一相が形成されるので焼結が促進され、その結果気孔が閉塞化するので、加圧焼結によって緻密化を促進することができるとされている。また拡散付着型の合金元素を用いないことで均質で安定した組織が得られるとしている。しかし、Mo添加量が実際の開示では1.8質量%以上と比較的高く、圧縮性が低いので、粉末成形体において高い密度(成形体密度)が得られないという欠点がある。このため、通常の焼結工程(加圧せず一回焼結)を適用した場合は低い焼結密度のものしか得られず、強度や疲労強度は不十分となる。

また、加圧焼結法や、再圧縮工程を伴う2回焼結法は工程がコスト高となるので、これらの特殊な焼結法を前提とせずとも高強度や高疲労強度が得られることが好ましい。

一方、特公平7-51721号公報には、鉄粉にMoを0.2~1.5質量%、Mnを0.05~0.25質量%の範囲で予合金化させた、圧粉成形時の圧縮性が比較的高い鋼粉が開示されている。しかしながら、本発明者らが新たに知見したところでは、この鋼粉ではMo量が1.5質量%以下であるため α 相単相とならない。したがって、粉末冶金用に一般的に用いられているメッシュベルト炉の焼結温度(1120~1140℃)では、粒子間の焼結の進行が促進

されないので、焼結ネック部の強度が低いという問題点がある。

なお、特公平 7-51721 号公報には、比較例として Ni (3.8 質量%)、Mo (0.5 質量%) および Cu (1.4 質量%) を拡散付着させた鉄粉が開示されているが、当該公報で発明として開示された上記合金鋼粉より熱処理後の強度が劣るという結果が記載されている。

また特公昭 63-66362 号公報では、Mo を圧縮成形性を損なわない範囲 (Mo : 0.1~1.0 質量%) で鉄粉に予合金化し、この鉄粉の粒子表面に Cu と Ni を粉末の形で拡散付着させることによって、圧粉成形時の圧縮性と焼結後の部材の強度を両立させている。しかしながらこの技術は、特公平 7-51721 号公報に開示された技術と同様に、Mo を予合金化した鉄粉の焼結性があまり良くないので、Cu と Ni の添加による引張強度と疲労強度の向上には限界があった。

さらに特開平 8-49047 号公報には、Mn の予合金量を 0.3 質量%以下に抑制し、Mo : 0.1~6.0 質量%と V : 0.05~2.0 %との共同添加 (予合金) により圧縮性を維持したまま熱処理後の焼結体を高強度とする合金鋼粉が開示されている。また、この合金鋼粉には Mo 粉 : 4 質量%以下、Cu 粉 : 4 質量%以下、Ni 粉 : 10 質量%以下、Co 粉 : 4 質量%以下および W 粉 : 4 質量%以下から選ばれる 1 種以上を混合する、あるいは拡散付着することが可能とされている。

また、特開平 7-233401 号公報には、Mn を 0.03~0.5 質量%、Cr : 0.03~0.1 質量%未満等を予合金として含有する、切削性および寸法精度に優れたアトマイズ鉄粉 (合金鋼粉) が開示されているが、予合金可能な強化元素として Ni (4.0 質量%以下)、Mo (4.0 質量%以下)、Nb (0.05 質量%以下)、V (0.5 質量%以下) が、また拡散付着が可能な強化元素 (合金粉) として Ni 粉 (5.0 質量%以下)、Mo 粉 (3.0 質量%以下) および Cu 粉 (5.0 質量%以下) が挙げられている。

しかしながら、これらの技術も、焼結により得られる部品の疲労強度を考慮した合金設計がなされておらず、そのため、通常の焼結工程で焼結金属部品を製造しても、近年求められる高い疲労強度を満足する焼結金属部品を得るのは困難であった。

疲労強度の改善を目的とする合金鋼粉としては、例えば特開平6-81001号公報や特開2003-147405号公報に開示されているものがある。

特開2003-147405号公報には、Ni: 0.5~2.5質量%およびMo: 0.3~2.5質量%を予合金として含有する鋼粉の表面に、Mo: 0.5~1.5質量%を拡散付着させた合金鋼粉が開示されており、当該合金鋼粉を用いて得られる、浸炭焼入れ処理後の焼結体は優れた面圧疲労強度が得られるとしている。

また、特開平6-81001号公報には、Mo: 0.05~2.5質量%を、V、Ti、Nbの少なくともいずれかと共に予合金として鉄基粉末に含有せしめ、これにNi (0.5~5質量%) および/またはCu (0.5~2.5質量%) を拡散付着させた合金鋼粉が開示されており、やはり浸炭焼入れ処理後の焼結体にて優れた面圧疲労強度が得られるとしている。

発明の開示

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、本発明者らの知見によれば、特開平6-81001号公報や特開2003-147405号公報に開示された合金鋼粉によっても、焼結体の疲労強度（回転曲げ疲労強度）の向上は不充分であった。

本発明は、上記した従来技術の問題点を克服し、合金鋼粉を主体とする粉末冶金用混合粉体であって、特殊な焼結工程を用いずとも、焼結体の密度を高く維持しながら、引張強度のみならず曲げ疲労強度も高めることができる粉末冶金用混合粉体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、Mn: 0.5質量%以下およびMo: 0.2~1.5質量%を予合金として含有する鉄基粉末と、該鉄基粉末の表面に粉末の形で拡散付着されたMo: 0.05~1.0質量%とを有する合金鋼粉に、Ni粉: 0.2~5質量%およびCu粉: 0.2~3質量%のすくなくともいずれかを加えて成る粉末冶金用混合粉体である。

本発明はまた、合金鋼粉に、Ni粉：0.2～5質量%およびCu粉：0.2～3質量%のすくなくともいずれかを加えて成る粉末冶金用混合粉体であって、Mo濃度が2.0質量%以上である領域が前記合金鋼粉の表面に断面面積の1%以上、30%以下存在し、かつ、該合金鋼粉の残部がMo濃度が0.2質量%以上2.0質量%未満の領域である粉末冶金用混合粉体である。

なお、本発明において、前記Ni粉およびCu粉のすくなくともいずれかは、結合剤により前記合金鋼粉の表面に付着させることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の粉末冶金用混合粉体で使用する合金鋼粉の例を模式的に示す断面図である。

図2は、本発明の粉末冶金用混合粉体で使用する合金鋼粉の製造工程の例を示すブロック図である。

なお、各符号の意味は、下記の通りである。

- 1：鉄基粉末
- 2：Mo含有合金粉末（金属Mo粉末の場合を含む）
- 3：鉄基粉末とMo含有合金粉末とが接触する部位
- 4：合金鋼粉

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の粉末冶金用混合粉体（すなわち合金鋼粉とNi粉，Cu粉を混合した粉体）について、図面にしたがって、さらに詳細に説明する。

まず、合金鋼粉について説明する。

図1に模式的に示すように、本発明の粉末冶金用混合粉体に用いる合金鋼粉4の粒子は、Mo含有合金粉末2（以下、金属Mo粉末である場合も含むものとする）と鉄基粉末1と接触する部位3において、Mo含有合金粉末2中のMoの一部が鉄基粉末1粒子中に拡散して、鉄基粉末1の表面に付着（拡散付着）している。

本発明の粉末冶金用合金鋼粉の製造方法の一例を、次に説明する。

合金鋼粉の製造にあたっては、図2の製造工程例（ブロック図）に示すように、まず所定量のMoとMnとを予め合金成分として（すなわち予合金として）含有する鉄基粉末（原料）（a）と、Mo含有合金粉末となるMo原料粉末（b）とを準備する。

鉄基粉末（a）としては、予合金として含有すべき合金成分を所定量に調整した溶鋼を水ないしガスで噴霧したアトマイズ鉄粉が好ましい。アトマイズ鉄粉は、通常、アトマイズ後に還元性雰囲気（例えば水素雰囲気）中で加熱してCとOを低減させる処理を施す。しかし、本発明の鉄基粉末（a）にはこのような熱処理を施さない、いわゆる「アトマイズまま」（“as atomized”）の鉄粉を用いることも可能である。

その他、還元鉄粉や、電解鉄粉、粉砕鉄粉等も、成分さえ適合すれば問題なく使用可能である。

Mo原料粉末（b）としては、金属Mo粉末またはMo含有合金粉末を用いても良いし、あるいはMo含有合金粉末に還元可能なMo含有化合物を用いても良い。ただし、いずれもMo、Fe以外の金属元素は実質的に含有しないものが好ましい。

Mo含有合金粉末は、純Mo金属粉末または市販のフェロモリブデンを粉末としたものが使用できる。また、5質量%以上のMoを含有するFe-Mo合金を水アトマイズあるいはガスアトマイズして得られる粉末も好適である。

また、Mo含有化合物としては、Mo酸化物、Mo炭化物、Mo硫化物、Mo窒化物あるいはこれらの複合化合物などが使用可能である。入手の容易さおよび還元反応の容易さから、Mo酸化物が好ましい。なお、Mo含有化合物は粉末か、あるいは鉄基粉末との混合および還元、などの処理により粉末化する形態で用いる。Mo含有化合物を還元して得られるMo含有合金粉末の主成分はMoあるいはFe-Moとなる。

いずれの場合も、Mo原料を粉末化する手段としては、粉砕、アトマイズ処

理など、どのような方法を用いてもよい。

次いで、前記した鉄基粉末（a）とMo原料粉末（b）を、所定の比率で混合（c）する。混合（c）には適用可能な任意の方法（例えばヘンシェルミキサーやコーン型ミキサーなど）を用いることができる。鉄基粉末（a）とMo原料粉末（b）との付着性を改善するために、スピンドル油等を0.1質量%以下（鉄基粉末（a）とMo原料粉末（b）の合計100質量%に対する値）の範囲で添加することも可能である。スピンドル油等の効果を発揮するためには、0.005質量%以上の添加が好ましい。

この混合物を、水素雰囲気、水素含有雰囲気等の還元性雰囲気にて熱処理（d）することにより、MoがMo含有合金粉末として拡散付着した合金鋼粉（e）が得られる。なお、真空下で熱処理（d）を加えても良い。熱処理の温度は800℃以上、1000℃以下とすることが好ましい。

なお、アトマイズままの高C、O量の鉄粉を鉄基粉末（a）として使用した場合には、熱処理（d）で還元性雰囲気とすることでCとOを低減することが好ましい。また、鉄基粉末（a）としてアトマイズままの鉄粉を用いた方が、拡散付着処理中にCとOが低減されて、鉄基粉末表面が活性になるため、Mo含有合金（金属Moの場合も含む）の拡散による付着が低温（800～900℃程度）でも確実に起こるので好ましい。

なお、合金鋼粉における好適なC、Oの含有量については他の成分と共に後述する。

言うまでもなく、Mo原料粉末（b）としてMo含有合金粉末を用いた場合には、Mo含有合金粉末2と鉄基粉末1の間で拡散付着が起こる。

一方、Mo原料粉末としてMo酸化物粉等のMo含有化合物を用いた場合には、前記の熱処理（d）においてMo含有化合物が金属Moの形態に還元される。その結果、Mo含有合金粉末をMo原料粉末（b）として用いた場合と同様に、拡散付着によって部分的にMo含有量が増加した状態が得られる。

前記の、Fe-Mo合金をアトマイズして得られる粉末を使用する場合、この粉末に仕上げ還元を施した後に熱処理（d）を施してもよい。しかし、Mo

酸化物粉等と同じ要領で、アトマイズままのFe-Mo合金粉末を熱処理(d)に供してもよい。

なお、Mo原料粉末(b)としてMo含有合金粉末を用いるよりも、Mo含有化合物を用いる方が付着度の観点からは好適である。なぜなら、熱処理工程において還元されたMo含有合金粉末2の表面が拡散反応に対して活性になるため、鉄基粉末1への付着度が良くなるからである。

このようにして熱処理(d)を行なうと、通常は鉄基粉末1とMo含有合金粉末2が焼結して固まった状態となるので、所望の粒径に粉碎・分級し、必要に応じさらに焼鈍を施して、合金鋼粉4とする。

次に、合金鋼粉4における合金元素量の限定理由について説明する。

予合金として含有されるMo：0.2～1.5質量%

本発明の合金鋼粉4で、予合金として(すなわち予め合金成分として)鉄基粉末1に含まれるMo含有量は、合金鋼粉4の質量に対して0.2～1.5質量%である。予合金として含有されるMo含有量が1.5質量%を超えても、焼入性向上の効果はさほど変わらず、かえって合金鋼粉4粒子の硬化により圧縮性が低下して好ましくない。経済的な観点からも不利となる。また、予合金として含有されるMo含有量が0.2質量%未満の合金鋼粉4を成形し、その後焼結し、その後浸炭処理および焼入れを行なった場合、焼結体中にフェライト相が析出しやすくなり、その結果、焼結体が軟らかく強度や疲労強度が低いものとなる。

予合金として含有されるMn：0.5質量%以下

予合金として鉄基粉末1に含まれるMnは、合金鋼粉4の質量に対して0.5質量%以下である。予合金としてのMn含有量が0.5質量%を超えると、Mn含有量に見合う焼入性向上の効果が得られなくなり、かえって合金鋼粉4が硬化して圧縮性が低下する。しかもMnを過剰に消費することになり、製造コストの上昇を招く。

なお、Mnは若干の強化効果は有するので、意図的に上記の範囲内で含有せしめてもよいが、材質上の理由で下限を設ける必要は無い。他方、Mnは鉄基粉末1中に不可避的不純物として0.04質量%は含まれることが多い。Mn

を0.04質量%未満に低減させるためには、Mnを除去する処理に長時間を要するので、製造コストの上昇を招く。したがってMnは、0.04～0.5質量%が好ましい。

Moの拡散付着量：0.05～1.0質量%

鉄基粉末1はMoとMnとを予合金化して含有するものであり、その鉄基粉末1の表面にMo含有合金粉末を拡散付着させたものが合金鋼粉4である。合金鋼粉4は、さらに予合金としてのMo含有量 $[Mo]_p$ （合金鋼粉4の質量に対する質量%）とMoの平均含有量 $[Mo]_T$ （合金鋼粉4の質量に対する質量%）とが、下記の（1）式を満足する必要がある。

$$0.05 \leq [Mo]_T - [Mo]_p \leq 1.0 \quad (\text{単位：質量\%}) \quad \cdots (1)$$

式中の $[Mo]_T - [Mo]_p$ の実質的な意味は、鉄基粉末1表面に拡散付着されたMo量のことであり（遊離状態のMo含有合金粉末が若干存在し得るがここでは無視するものとする）、以下では $[Mo]_T - [Mo]_p$ を拡散付着量と記載する。

Moの拡散付着量が0.05質量%未満では、焼入性向上の効果が少なく、また合金鋼粉4同士の接触面における焼結促進の効果も小さくなる。一方、Moの拡散付着量が1.0質量%を超えても焼入性向上や焼結促進の効果はほとんど改善されず、Moの過剰消費に起因する製造コストの上昇を招く。なお、Moの拡散付着量は0.5質量%未満とすることが好ましい。

なお、Mo含有合金粉末2の平均粒径を20 μm 以下とすると、焼結体の疲労強度等の改善効果がより顕著となる。他方、製造工程における操作性の観点からは1 μm 以上とすることが好ましい。Mo含有合金粉末2平均粒径は、JIS規格R 1629（1997年版）に準拠したレーザー回折・散乱法により粒子径分布を測定し、体積基準の積算分率における50%径の値を用いるものとする。

また、下記式（2）で定義されるMo付着度を1.5以下、好ましくは1.

2以下とすると、疲労強度等の改善効果がより顕著となる。

ここで、 $[Mo]_s$ は、細粒合金鋼粉（合金鋼粉4をJIS規格Z 8801に規定された標準篩にて篩い分けして粒径 $45\mu m$ 以下に分級したもの）におけるMo含有量を、該細粒合金鋼粉全体に対する質量％で表したものである。

$[Mo]_T$ は既に述べたように、合金鋼粉4におけるMo含有量（合金鋼粉4の質量に対する質量％）である。

なお、Mo含有合金粉末が均一に鉄基粉末に付着しかつ遊離状態のMo含有合金粉末が無い状態では、Mo付着度は1となる。偏りが少ないという観点からはMo付着度は0.9以上が好ましく、1.0以上がさらに好ましい。

$$Mo \text{ 付着度} = [Mo]_s / [Mo]_T \quad \cdots \quad (2)$$

上記以外の合金元素、例えば、Ni、V、Cu、Cr等を予合金として鉄基粉末中に添加すると、圧縮性が著しく低下し、焼結体の密度の低下のために強度や疲労強度も著しく劣化するので、不純物程度の含有量に制限することが好ましい。具体的には、鉄基粉末において、Ni：0.03質量％以下、V：0.03質量％以下、Cu：0.03質量％以下、Cr：0.02質量％未満とすることが好ましい（合金鋼粉の質量に対する質量％）。より好ましくはNi：0.02質量％以下、V：0.02質量％以下、Cu：0.02質量％以下、Cr：0.01質量％以下である。

また、これらの合金元素のうち、Ni、Cu以外は、拡散付着により合金鋼粉に含有せしめることも同様に好ましくない。したがって、合金鋼粉においても上記の組成範囲に制限することが好ましい。

混合粉体に配合されるNiおよび／またはCuについては拡散付着の形態で合金鋼粉に含有せしめることも許容される。しかし、圧縮性の観点からは他の配合形態が好ましいので、合金鋼粉において上記の組成範囲に制限してもよい。

鉄基粉末および合金鋼粉に含有される不純物としては、C：約0.02質量％以下、O：約0.2質量％以下、N：約0.004質量％以下、Si：約0.03質量％以下、P：約0.03質量％以下、S：約0.03質量％以下、A

1 : 約 0.03 質量%以下が挙げられる (いずれも合金鋼粉に対する質量%)。なお、不純物には本来下限値は不要であるが、工業的な低減限界 (大体の値) を以下に記す。C : 0.001 質量%、O : 0.02 質量%、N : 0.0001 質量%、Si : 0.005 質量%、P : 0.001 質量%、S : 0.001 質量%、Al : 0.001 質量%。

以上に記載した成分を除いた残部は、鉄とすることが望ましい。

以上に説明した通り、合金鋼粉 4 は、予合金として鉄基粉末 1 中に含有される元素の量が少ないので、合金鋼粉 4 の硬度が低レベルに抑えられ、合金鋼粉 4 の圧縮成形にて高密度の成形体を得られる。また鉄基粉末 1 粒子の表面には Mo が高濃度で偏析している (すなわち Mo 高濃度部が形成されている) ので、合金鋼粉 4 の成形体を焼結するときには、合金鋼粉 4 同士の接触面で α 単一相が形成される。その結果、焼結による合金鋼粉 4 同士の結合が促進される。

本発明において好適な Mo 高濃度部の状態としては、Mo 濃度が 2.0 質量%以上である領域が、該合金鋼粉断面積に対する面積率で 1%以上 30%以下存在することが好ましい。すなわち、Mo 濃度が 2.0 質量%以上である領域は α 相の生成および焼結の促進の効果に顕著に優れ、またこの領域が 1%以上存在すると、合金鋼粉同士の接触点に Mo 高濃度部が充分存在する頻度が顕著に増加する。なお、この領域が 30%を超えると焼結促進効果は飽和する傾向となり、コストや圧縮性の不必要な低下を回避する意味で上限を 30%とすることは有効である。より好ましい上限は 20%である。なお、当該領域の Mo 濃度は 100 質量%であつてもよい。また、当該領域以外では Mo は実質的に予合金濃度 (最低 0.2 質量%) 以上 2.0 質量%未満である。

上記の Mo 高濃度部状態を満足するかどうかは、合金鋼粉の粒子断面 (断面の直径が平均粒径の $\pm 10\%$ 以内となる断面を選択する) を EPMA により分析し、Mo 濃度が 2.0 質量%以上の領域を測定してその面積を画像解析により計算することで、確認することができる。

なお本発明では、鉄基粉末 1 の平均粒径は、特定の数値に限定しないが、工業的に低コストで製造される $30 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲内が好適である。なお平

均粒径とは、JIS規格Z 8801の標準篩で測定した粒度分布により、積算質量分布が50%となる粒子径を指す。

合金鋼粉4の平均粒径も30～120 μm の範囲内が好適である。

以上で説明した合金鋼粉4に所定量のNi粉および／またはCu粉を配合した粉体が、本発明の粉末冶金用混合粉体である。次に、合金鋼粉4に配合するNi粉とCu粉について説明する。なお下記のNi粉とCu粉の配合量（質量%）は、合金鋼粉4の100質量部（100質量%）に対する比率を指す。

Ni粉：0.2～5質量%

Ni粉は、合金鋼粉4の焼結反応を活性化し、焼結体の空孔を微細化して、焼結体の引張強度および疲労強度を高める作用を有する。Ni配合量が0.2質量%未満では、焼結反応を活性化する効果が得られない。一方、5質量%を超えると、焼結体中の残留オーステナイトが著しく増加し、焼結体の強度が低下する。したがって、Ni粉は0.2～5質量%の範囲で配合する必要がある。好ましくは0.5～3質量%である。

なおNi粉としては、Ni酸化物を還元して製造したNi粉や熱分解法（カルボニル法）で製造したカルボニルNi粉等の、従来から知られているNi粉が使用できる。なお、上記配合量は金属Ni換算での値である。

Cu粉：0.2～3質量%

Cu粉は、合金鋼粉4の焼結温度にて液相を形成して焼結反応を促進するとともに、焼結体の空孔を球状化し、焼結体の引張強度および疲労強度を高める作用を有する。Cu配合量が0.2質量%未満では、焼結体の強度を高める効果が得られない。一方、3質量%を超えると、焼結体が脆化する。したがって、Cu粉は0.2～3質量%の範囲で配合する必要がある。好ましくは1～2質量%である。なおCu粉としては、電解Cu粉やアトマイズCu粉等の、従来から知られているCu粉が使用できる。なお、上記配合量は金属Cu換算での値である。

Ni粉、Cu粉は、いずれか一方のみを合金鋼粉4に配合しても良いし、あるいは両方を合金鋼粉4に配合しても良い。Ni粉またはCu粉の一方のみを配合する場合は、Ni粉を0.2～5質量%の範囲で配合するか、またはCu

粉を0.2～3質量%の範囲で配合する。Ni粉およびCu粉の両方を配合する場合は、Ni粉を0.2～5質量%の範囲で配合し、さらにCu粉を0.2～3質量%の範囲で配合する。

なお、Ni粉は平均粒径を20 μ m以下、Cu粉は平均粒径を30 μ m以下とすると、焼結体の疲労強度等の改善効果がより顕著となる。他方、製造工程における操業性の観点からはどちらも1 μ m以上とすることが好ましい。平均粒径の測定法はMo含有合金粉末2と同様でよい。

本発明では、単純にNi粉および／またはCu粉を合金鋼粉に混合してもよい。また、Ni粉および／またはCu粉をバインダー（結合剤）で合金鋼粉に付着させてもよい。あるいは、Ni粉および／またはCu粉を配合した後、熱処理を施して、これらを合金鋼粉4に拡散付着させても良い。

バインダーによる付着あるいは拡散付着を施すと、Ni粉やCu粉の偏析を防止することができ、焼結体の特性のばらつきを低減することができる。ただし、前述のように拡散付着は圧縮性の低下をもたらす可能性があるため、バインダーによる付着が最も好ましい。

バインダーは特定の材質に限定しないが、

- ・ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸、
- ・エチレンビスステアロアミド、ステアリン酸モノアミドなどのアミド系ワックス

等、従来から知られているバインダーを使用できる。とくに上記した各バインダーは、潤滑機能も併せ持っており、好適であるが、PVA（ポリビニルアルコール）、酢酸ビニルエチレン共重合体、フェノール樹脂のような潤滑機能のあまり高くないバインダーの適用も可能である。ここで潤滑機能とは、加圧成形に際しての機能であり、粉体再配列の促進による成形体密度の向上や、抜き性の改善といった機能を指す。

これらのバインダーは融点以上（共融点を含む）に加熱溶解することにより鉄基粉末表面にNi粉やCu粉を付着させることができるが、バインダーによる付着はこの方法に限定されない。例えば、バインダー成分を溶剤に溶かし

て鉄基粉末およびMo含有合金粉末に塗布して両者を付着させ、その後溶剤を揮発させるといった手段を用いても良い。金属石鹼など上記のバインダーを用いる場合は、融点が80～150℃程度のものを含有させ、これらの融点以上に加熱してNi粉やCu粉を付着させることが好ましい。

なお、予合金として含有されるNiは空孔の微細化にほとんど寄与しないことが確認された。よって、Niは混合などの配合により添加する必要がある。

Ni粉の配合効果とCu粉の配合効果を比べると、Ni粉の配合による曲げ疲労強度等の改善効果がより顕著である。

以上のNi粉、Cu粉添加の影響およびこれらの添加形態の影響については、下記の機構によるものと推測される。

面圧疲労強度の場合は、応力の形態が主として圧縮応力であるため、焼結体の高密度化が最も重要であった。しかし、回転曲げ疲労の場合は、圧縮応力の他に引張応力も付与されるため、焼結体に残存する空孔の寸法や形状が無視できない因子として影響する。このため、Ni粉末やCu粉末の配合は、空孔の形態を改善する効果により、回転曲げ疲労強度等の改善に大きく寄与するものと考えられる。

ただし、NiやCuによる空孔の形態改善効果は、空孔が充分形成された焼結後期に表れるものと考えられる。このため、Moを予合金および拡散付着の組合せで添加して空孔の微細化を促進し、かつ、NiやCuを単純混合やバインダー付着のような、焼結後期に空孔周辺に本格的に拡散する形態で配合するという組合せにおいて、顕著な相乗効果が現れるものと考えられる。

次に、本発明の粉末冶金用混合粉体を用いて焼結体を製造するにあたり、好適な条件を説明する。

混合粉体を加圧成形するに先立ち、合金用粉末として黒鉛粉等の炭素含有粉末を0.1～1.2質量部程度（混合粉体100質量部に対する値）混合することが好ましい。また、公知の切削性改善用粉末（MnS等）を添加しても良い。なお、炭素含有粉末や切削性改善用粉末も、バインダーを用いて合金鋼粉

に付着させることが好ましい。

また、加圧成形に先立ち、粉末状の潤滑剤を混合しても良い。また、金型に潤滑剤を塗布あるいは付着させることができる。いずれの目的でも、潤滑剤としては、成形時の粉末同士あるいは粉末と金型間の摩擦を低減する、

- ・金属石鹸（たとえばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム等）や、

- ・脂肪酸アミド（たとえばステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミド、エルカ酸アミド等）

などの公知の潤滑剤が好適である。

混合する潤滑剤の場合、0.1～1.2重量部程度（混合粉体100質量部に対する値）とすることが好ましい。

前述のように、潤滑剤混合時に加熱して、合金鋼粉に、潤滑剤をバインダーとして、Ni粉、Cu粉を付着させても良い。

加圧成形は400～1000MPa程度の圧力で、常温（約20℃）～約160℃の温度で施すことが好ましい。成形方法については、公知の方法いずれもが適合する。たとえば、鉄基粉末混合粉体を室温とし、金型50～70℃に加熱する方法は、粉末の取扱いが容易で、かつ、鉄基粉末成形体の密度（圧粉体密度）がさらに向上するため好適である。また、粉末、金型ともに120～130℃に加熱する、いわゆる温間成形も使用することができる。

焼結は、1100～1300℃程度で施すことが好ましい。経済的な観点からは安価で量産可能なメッシュベルト炉で可能な1160℃以下で焼結させることが好ましい。さらに好ましくは1140℃以下とする。焼結時間は10～60分程度がとくに好適である。他の炉、例えばトレープッシャー式の焼結炉などを用いることも可能である。

得られた焼結体には、必要に応じて、浸炭焼入れ（CQT）、光輝焼入れ（BQT）、高周波焼入れ、浸炭窒化熱処理等の強化処理を施すことができる。焼入れ等を施す場合は、さらに焼き戻し処理を施しても良い。各強化処理条件は常法に従い設定すればよい。なお、強化処理を施さない場合でも、従来の焼結

体（強化処理を施さないもの）に比べて曲げ疲労強度等は改善される。

なお、焼結体の空孔の寸法は成形条件や焼結条件の影響も受ける。例えばNi粉を配合した場合、圧粉密度 $7.1 \sim 7.4 \text{ Mg/m}^3$ に成形し、 $1100 \sim 1160^\circ\text{C}$ で $10 \sim 60$ 分の焼結により、焼結体の平均空孔径は $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度となり、圧粉密度 7.4 Mg/m^3 以上、 1130°C 以上、 20 分以上の焼結では $10 \mu\text{m}$ 以下となる。

なお、得られる焼結体の成分は、混合する炭素含有粉末の量や強化処理条件を調整して、C： $0.6 \sim 1.2$ 質量%、O： $0.02 \sim 0.15$ 質量%、N： $0.001 \sim 0.7$ 質量%とすることが、引張強度および疲労強度の観点から好ましい。

〔実施例〕

以下に実施例でさらに詳細に本発明について説明するが、本発明の粉末冶金用混合粉体とその用途は、以下の例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

所定量のMoおよびMnを含む溶鋼を水アトマイズ法によって噴霧して、アトマイズままの鉄基粉末（平均粒径 $70 \sim 90 \mu\text{m}$ ）とした。この鉄基粉末にMo原料粉末として平均粒径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の MoO_3 粉末を所定の比率添加し、V型混合器で 15 分間混合した。

この混合粉を露点 30°C の水素雰囲気中で熱処理（保持温度 875°C ，保持時間 1 hr ）して、 MoO_3 粉末をMo金属粉末に還元するとともに、鉄基粉末の表面に拡散付着させて合金鋼粉を製造した。なお、いずれの合金鋼粉も平均粒径は $70 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲にあった。その合金鋼粉に平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のNi粉（カルボニルNi粉）および平均粒径 $20 \mu\text{m}$ のCu粉（電解Cu粉）を配合し、V型混合機で 15 分間混合し、粉末冶金用混合粉体とした。このようにして得られた粉末冶金用混合粉体の組成を表1に示す。表記された以外の残部は実質的に鉄および不純物である。

表 1

試料No	粉末冶金用混合粉体					備考
	合金鋼粉			Ni粉* (質量%)	Cu粉* (質量%)	
	鉄基粉末		Mo拡散 付着量 (質量%)			
	Mn予合金 (質量%)	Mo予合金 (質量%)				
1	0.21	0.62	0.0	1.0	—	比較例
2	0.21	0.62	0.2	1.0	—	発明例
3	0.21	0.62	0.6	1.0	—	
4	0.21	0.62	0.8	1.0	—	
5	0.21	0.62	1.2	1.0	—	比較例
6	0.19	0.12	0.4	0.5	2.0	
7	0.21	0.62	0.4	0.5	2.0	
8	0.21	1.03	0.4	0.5	2.0	発明例
9	0.20	1.45	0.4	0.5	2.0	
10	0.19	1.79	0.4	0.5	2.0	
11	0.56	0.59	0.4	0.5	2.0	比較例
12	0.20	0.81	0.2	0.1	—	
13	0.20	0.81	0.2	0.5	—	
14	0.20	0.81	0.2	1.0	—	発明例
15	0.20	0.81	0.2	4.0	—	
16	0.21	0.62	0.6	—	0.1	
17	0.21	0.62	0.6	—	0.5	発明例
18	0.21	0.62	0.6	—	1.0	
19	0.21	0.62	0.6	—	2.0	
20	0.21	0.62	0.6	—	4.0	比較例
21	0.10	0.60	0.2	1.0	—	発明例
22	0.40	0.60	0.2	1.0	—	
23	0.20	0.40	0.2	1.0	—	
24	0.21	0.62	0.1	1.0	—	
25	0.21	0.62	0.4	1.0	—	

*:「—」は配合を行なわないことを示す

表1中の試料No. 2～4および13～15は、Mo予合金量、Mn予合金量、Mo拡散付着量、Ni粉配合量が本発明の範囲を満足する例である。試料No. 1, 5は、Mo拡散付着量が本発明の範囲を外れる例である。

試料No. 7～9は、Mo予合金量、Mn予合金量、Mo拡散付着量、Ni粉配合量、Cu粉配合量が本発明の範囲を満足する例である。試料No. 6、

10は、Mo予合金量が本発明の範囲を外れる例、試料No. 11は、Mn予合金量が本発明の範囲を外れる例である。

試料No. 12は、Ni粉配合量が本発明の範囲を外れる例である。

試料No. 17～19は、Mo予合金量、Mn予合金量、Mo拡散付着量、Cu粉配合量が本発明の範囲を満足する例である。試料No. 16, 20は、Cu粉配合量が本発明の範囲を外れる例である。

これらの粉末冶金用混合粉体100質量部に合金化用粉末として黒鉛0.3質量部と潤滑剤としてステアリン酸リチウム0.8質量部を添加して、V型混合機で15分間混合した。次いで、粉末冶金用混合粉体を130℃に加熱し、さらに金型（温度：130℃）に充填して加圧成形（圧力：686MPa）した。

この成形体に、RX雰囲気（ N_2 —32体積% H_2 —24体積% CO —0.3体積% CO_2 ）中で焼結（焼結温度1130℃、焼結時間20分）を施して、焼結体とした。得られた焼結体にカーボンポテンシャル0.8質量%でガス浸炭（保持温度870℃、保持時間60分）した後、焼入れ（焼入れ温度60℃、油焼入れ）および焼戻し（焼戻し温度200℃、焼戻し時間60分）を行なった。なお、カーボンポテンシャルは、鋼を加熱する雰囲気の浸炭能力を示す指標であり、その温度で、そのガス雰囲気と平衡に達したときの鋼の表面の炭素濃度で表わす。

この焼結体の密度、引張強度、回転曲げ疲労強度を測定した。その結果は表2に示す通りである。なお、密度は、JIS規格Z2501に準拠して測定した。引張強度は、平行部の直径5mm、長さ15mmの小型丸棒試験片を焼結体から採取して、室温で引張試験を行なって測定した。回転曲げ疲労強度は、平行部の直径8mm、長さ15.4mmの平滑丸棒試験片を採取し、小野式回転曲げ疲労試験機を用いて 10^7 回で破壊を生じない荷重から算出した。

表 2

試料No.	焼結体			備考
	密度 (Mg/m ³)	引張強度 (MPa)	回転曲げ 疲労強度 (MPa)	
1	7.30	1200	310	比較例
2	7.32	1450	430	発明例
3	7.33	1510	450	
4	7.34	1440	430	
5	7.34	1210	320	比較例
6	7.29	1270	340	
7	7.29	1390	390	発明例
8	7.28	1350	380	
9	7.26	1320	370	
10	7.19	1190	300	比較例
11	7.16	1120	280	
12	7.29	1250	320	
13	7.30	1340	430	発明例
14	7.31	1480	450	
15	7.32	1490	440	
16	7.31	1170	310	比較例
17	7.32	1310	360	発明例
18	7.31	1360	390	
19	7.30	1350	380	
20	7.28	1100	280	比較例
21	7.34	1470	460	発明例
22	7.24	1340	360	
23	7.35	1450	440	
24	7.31	1420	410	
25	7.32	1460	440	

表2から明らかように、試料No. 1～5の中の発明例（試料No. 2～4）と比較例（試料No. 1, 5）を比べると、密度の差異は認められなかったが、引張強度と回転曲げ疲労強度は発明例の方が優れていた。

試料No. 6～11の中の発明例（試料No. 7～9）と比較例（試料No. 6, 10, 11）を比べると、密度、引張強度、回転曲げ疲労強度は、いずれも発明例の方が優れていた。

試料No. 12～15の中の発明例（試料No. 13～15）と比較例（試

料No. 12) を比べると、密度の差異は認められなかったが、引張強度と回転曲げ疲労強度は発明例の方が優れていた。

試料No. 16～20の中の発明例(試料No. 17, 19)と比較例(試料No. 16, 20) を比べると、密度の差異は認められなかったが、引張強度と回転曲げ疲労強度は発明例の方が優れていた。

(実施例2)

実施例1と同様の方法で、所定量のMo、Mnを予合金し、所定量のMo(Mo金属粉、Fe-10質量%Mo、Fe-50質量%Mo)を表面に拡散付着している合金鋼粉を製造した。その合金鋼粉に、所定量の平均粒径4 μ mのNi粉、0.3質量%の黒鉛粉、潤滑剤兼バインダーとして0.6質量部のエチレンビスステアロアミドを添加し、160℃に加熱しながら10分間混合し、Ni粉を合金鋼粉表面に付着させた(試料No. 26、29、30)。なお、No. 31についてはバインダーを添加して加熱・混合の処理を行なった後でNi粉を添加し混合したが、それ以外は同様の処理で混合粉体とした。また、No. 32および組成の比較例であるNo. 33については、焼結を強化した(1250℃-60分、N₂-10vol%H₂雰囲気中)。

また、Ni粉を鉄基粉末の表面に拡散付着させた合金鋼粉も製造した(試料No. 27)。また、比較として、Niを所定量のMo、Mnと同時に予合金し、所定量のMoを表面に拡散付着している合金鋼粉も製造した(試料No. 28)。これらの合金鋼粉に、0.3質量%の黒鉛粉、潤滑剤兼バインダーとして0.6質量部のエチレンビスステアロアミドを添加し、160℃に加熱しながら10分間混合した。

これらの混合粉体を実施例1と同様な方法で、成形、焼結、浸炭を行なった。次いで、これらの焼結体の密度、引張強度、回転曲げ疲労強度、平均空孔径を求めた。その結果は、表3、4に示す通りである。なお、平均空孔径は、焼結体の断面を鏡面研磨して視野50cm²の光学顕微鏡撮影像を画像解析して、円径近似で求めた。

表 3

試料 No.	合金鋼粉						備考
	鉄基粉末			拡散付着		添加	
	Mn 予合金量 (質量%)	Mo 予合金量 (質量%)	Ni 予合金量 (質量%)	Mo拡散 付着量 (質量%)	Ni拡散 付着量* ⁴ (質量%)	Ni粉* ⁴ (質量%)	
26	0.19	0.60	—	0.15	—	1	発明例
27	0.19	0.60	—	0.15	1	—	
28	0.19	0.60	1.00	0.15	—	—	比較例
29* ¹	0.19	0.60	—	0.15* ³	—	1	発明例
30* ²	0.19	0.60	—	0.15* ³	—	1	
31	0.19	0.60	—	0.15	—	1* ⁵	
32* ⁶	0.19	0.60	—	0.15	—	1	
33* ⁶	0.19	0.60	—	0.15	—	—	比較例

*1: Mo源としてFe-10質量%Mo粉を使用

*2: Mo源としてFe-50質量%Mo粉を使用

*3: 金属Mo量に換算

*4: 「—」は配合を行なわないことを示す

*5: バインダーを使用せず

*6: 焼結条件1250°C-60分

表 4

試料No.	焼結密度 (Mg/m ³)	引張強度 (MPa)	回転曲げ 疲労強度 (MPa)	平均空孔径 (μm)	備考
26	7.35	1460	490	10.1	発明例
27	7.32	1410	450	10.8	
28	7.25	1220	310	13.6	比較例
29	7.35	1450	480	10.5	発明例
30	7.37	1455	487	10.3	
31	7.34	1440	470	10.2	
32	7.43	1510	500	8.0	
33	7.35	1280	350	11.4	比較例

試料No. 26、27、29、30の発明例は、試料No. 28の比較例と比べると、平均空孔径が小さくなっており、引張強度と回転曲げ疲労強度は発明例の方が優れていた。また、Ni粉はバインダーで合金鋼粉に付着させる方

が（試料No. 26、29、30）、拡散付着（試料No. 27）より空孔径が小さくなり、回転曲げ疲労強度も向上した。

（実施例3）

実施例1と同様の方法で所定量のMo、Mnを予合金した鉄基粉末に、所定量のMo原料粉末（MoO₃粉末）を混合した。この混合分を、露点30℃の水素雰囲気で実施例1と異なる保持温度（900～1050℃）で熱処理し、表5のNo. 34～36に示す合金鋼粉を製造した。なお、実施例1の合金鋼粉No. 1～5も表5と一緒に示した。

Mo濃度が2.0質量%以上である領域の面積率は、以下の方法で測定した。合金鋼粉を樹脂に埋め込んだ後、研磨し、粒子断面（断面径が平均粒径の±10%以内に入るもの）を10個選んでEPMAにより分析し、Mo濃度が2.0質量%以上の領域を測定し、その面積を画像解析により計算した。各断面から得られた値（10個）を平均して、Mo濃度が2.0質量%以上である領域の面積率とした。

表5の各合金鋼粉につき、1.0質量%のNi粉を混合し、実施例1と同様の方法で焼結体を得た後、密度、引張強度および回転曲げ疲労強度を測定した。結果を表6に示す。

表 5

試料No.	合金鋼粉					備考
	鉄基粉末		Mo拡散付 着量 (質量%)	拡散付 着温度 (℃)	Mo濃度2.0 質量%以上 の領域の 面積率(%)	
	Mn予合金 (質量%)	Mo予合金 (質量%)				
1	0.21	0.62	0.0	875	0	比較例
2	0.21	0.62	0.2	875	3	発明例
3	0.21	0.62	0.6	875	10	
4	0.21	0.62	0.8	875	16	
5	0.21	0.62	1.2	875	32	比較例
34	0.19	0.12	0.4	900	4.0	発明例
35	0.21	0.62	0.4	950	2.0	
36	0.21	1.03	0.4	1000	1.0	

表 6

試料No.	焼結体			備考
	密度 (Mg/m ³)	引張強度 (MPa)	回転曲げ 疲労強度 (MPa)	
1	7.30	1200	310	比較例
2	7.32	1450	430	発明例
3	7.33	1510	450	
4	7.34	1440	430	
5	7.34	1210	320	比較例
34	7.31	1450	480	発明例
35	7.29	1400	450	
36	7.27	1380	430	

表 5, 6 から明らかなように, Mo 濃度が 2.0 質量%以上の領域の面積率が 1~30%の範囲にある発明例 (No. 2~4, 34~36) は, 比較例 (No. 1, 5) と比べると引張強度と回転曲げ疲労強度に優れていた。

産業上の利用の可能性

本発明の粉末冶金用混合粉体を使用することによって、特殊な焼結工程を用いずとも、優れた引張強度と曲げ疲労強度を有しかつ緻密な焼結体を製造することができる。

請求の範囲

1. Mn : 0.5 質量%以下およびMo : 0.2 ~ 1.5 質量%を予合金として含有する鉄基粉末と、該鉄基粉末の表面に粉末の形で拡散付着されたMo : 0.05 ~ 1.0 質量%とを有する合金鋼粉に、

Ni 粉 : 0.2 ~ 5 質量%およびCu 粉 : 0.2 ~ 3 質量%のすくなくともいずれかを加えて成る粉末冶金用混合粉体。

2. 合金鋼粉に、Ni 粉 : 0.2 ~ 5 質量%およびCu 粉 : 0.2 ~ 3 質量%のすくなくともいずれかを加えて成る粉末冶金用混合粉体であって、

Mo 濃度が2.0 質量%以上である領域が前記合金鋼粉の表面に断面面積の1%以上、30%以下存在し、かつ、該合金鋼粉の残部がMo 濃度が0.2 質量%以上2.0 質量%未満の領域である粉末冶金用混合粉体。

3. 前記Ni 粉およびCu 粉のすくなくともいずれかを、結合剤により前記合金鋼粉の表面に付着させて成る請求項1または2に記載の粉末冶金用混合粉体。

1/1

図 1

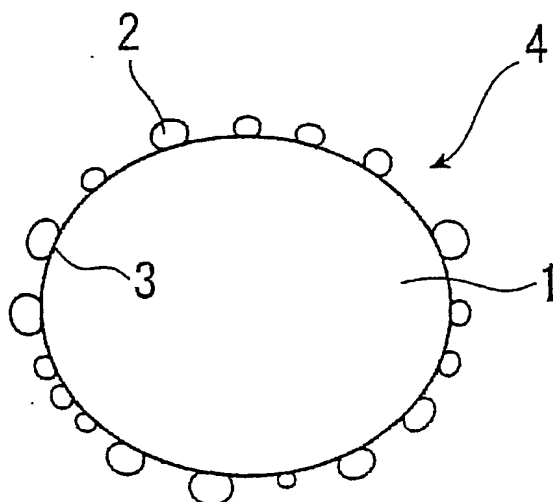
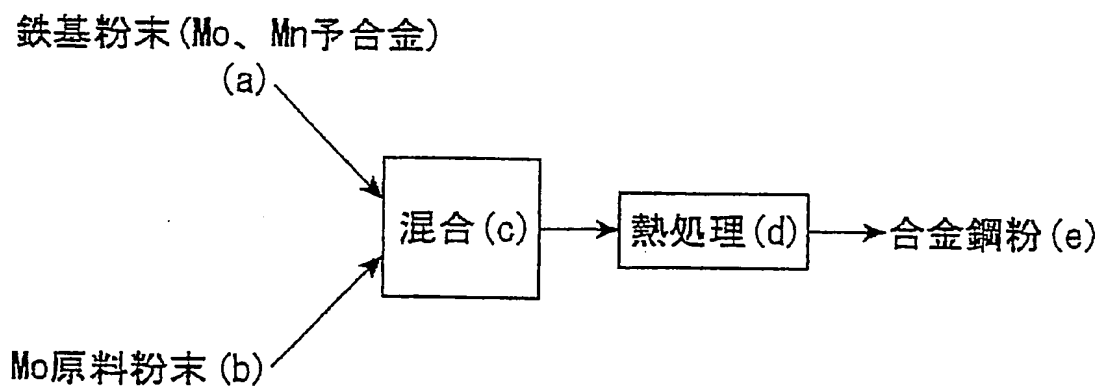


図 2



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22F1/00, C22C38/00, 38/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22F1/00, C22C38/00, 38/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-247003 A (J F E スチール株式会社) 2003.09.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A Y	J P 2000-064001 A (川崎製鉄株式会社) 2000.02.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 2, 3
A Y	J P 59-215401 A (川崎製鉄株式会社) 1984.12.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 2, 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

F パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.07.2005

国際調査報告の発送日

23.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4K

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.